

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02094507 A**

(43) Date of publication of application: **05.04.90**

(51) Int. Cl

**H01G 7/06  
H01B 3/00  
H01G 4/06**

(21) Application number: **63244305**

(22) Date of filing: **30.09.88**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(72) Inventor: **YASUMOTO YASUAKI  
IWASE NOBUO**

**(54) FERROELECTRIC THIN-FILM AND  
MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a ferroelectric thin-film having desired dielectric characteristics with excellent reproducibility by forming a composition having specific perovskite structure onto a substrate.

CONSTITUTION: A target having a composition shown in formula (an A site represents the aggregate of elements mainly comprising Pb and Ca as cations, a B site the aggregate of elements as cations, Z is anion and (x) 0.98-1.05), and a ferroelectric thin-film having perovskite structure is deposited onto a substrate through a sputtering method. Accordingly, the ferroelectric thin-film having desired dielectric characteristics can be acquired.

A<sub>x</sub>B<sub>z</sub>...

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平2-94507

⑫ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 G 7/06  
 H 01 B 3/00  
 H 01 G 4/06

識別記号

B  
102

序内整理番号

7924-5E  
 7826-5G  
 7048-5E

⑬ 公開 平成2年(1990)4月5日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

## ⑭ 発明の名称 強誘電体薄膜及びその製造方法

⑮ 特願 昭63-244305

⑯ 出願 昭63(1988)9月30日

⑰ 発明者 安本 恒章 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑰ 発明者 岩瀬 順男 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑰ 出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑰ 代理人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

強誘電体薄膜及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1). 基板上に形成され、下記式(I)にて表わされるペロブスカイト構造の組成を有することを特徴とする強誘電体薄膜。

 $A_x B Z_{1-x} \dots \text{ (I)}$ 

但し、式(I)中のAサイトは陽イオンとなるPb及びCaを主体とする元素の集合体、Bサイトは陽イオンとなる元素の集合体、Zは陰イオン、xは0.98~1.05を示す。

(2). 下記式(II)で表わされる組成のターゲットを用い、スパッタリング法によりペロブスカイト構造を有する強誘電体薄膜を基板上に堆積せしめることを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

 $A_y B Z_{2-y} \dots \text{ (II)}$ 

但し、Aサイトは陽イオンとなるPb及びCaを主体とする元素の集合体、Bサイトは陽イオンとなる元素の集合体、Zは陰イオン、yは1.00~

1.09を示す。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【発明の目的】

## (歴史上の利用分野)

本発明は、強誘電体薄膜及びその製造方法に関する。

## (従来の技術)

強誘電体薄膜は、焼結型赤外線センサ、不揮発性メモリ、薄膜コンデンサ等への応用が可能であり、従来より蒸着法、スパッタ法、クラスタイオンビーム法、CVD法等により形成されている。このうち、スパッタ法は汎用性、且速性の点で優れている。このスパッタ法でのターゲット材料としては、 $Pb Ti O_3$ 、 $Pb (Zr, Ti) O_3$ 、 $(Pb, Sr) Ti O_3$ のセラミックスが使用されている。しかしながら、かかるスパッタ法により形成された薄膜の組成は前記ターゲット組成から外れ、成分に過不足を生じるため、薄膜の誘電特性もターゲットのセラミックスに比べて低下する欠点があった。

## 特開平2-94507(2)

このようなことから、薄膜中に不足する成分を予め10重量%程度ターゲット中に添加し、目的とする組成の薄膜を得ることが広く採用されている。しかしながら、かかる方法ではターゲット組成がスパッタ回数に応じて変化し、目的とする組成の薄膜を再現性よく形成することができない問題があった。

## (発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたもので、所望の誘電特性を有する強誘電体薄膜、並びにかかる強誘電体薄膜を再現性よく製造し得る方法を提供しようとするものである。

## [発明の構成]

## (課題を解決するための手段)

本発明の強誘電体薄膜は、基板上に形成され、下記式(I)にて表わされるペロブスカイト構造の組成を有することを特徴とするものである。



但し、式(I)中のAサイトは陽イオンとなるPb及びCaを主体とする元素の集合体、Bサイ

トは陰イオンとなる元素の集合体、Zは陰イオン、xは0.98~1.05を示す。

上記基板としては、例えばSi、-SiO<sub>2</sub>、AlN、SiC、ポリイミド等を用いることができる。

上記Aサイトの比率であるx(0.98~1.05)を限定した理由は、この範囲を逸脱すると所望の誘電特性を有する薄膜を得ることができなくなるからである。前記xのより好ましい範囲は、0.99~1.03である。また、Aサイトを構成するPb、Caの比率はBサイトの成分組成や陰イオンの種類等により適宜選定すればよい。特性的には、Pb 50%以上、Ca 1%以上とすることが好ましい。

上記Bサイトの元素としては、例えばMg、Nb、Zr、Zn、TiFe、Ni、W、Mn、Cu等から選ばれる2種以上の集合体等を挙げることができる。

上記陰イオンとしては、例えばO、F等を挙げることができ、実用的には酸素を主体としたもの

が望ましい。

上記強誘電体薄膜を有する薄膜構造としては、基板上に下層導体薄膜、強誘電体薄膜及び上層導体薄膜を順次積層したMIM構造セル等が挙げられる。かかるセルにおいて、上層導体薄膜がインターデジタルの場合には下層導体薄膜を省略する。また、特にSiやGaAsの基板は能動素子を同一基板上に形成できるため、強誘電体メモリや強説電体キヤバシタとの組合せにおいて好適な材料である。AlN基板は、BeOに比べて無害であり、製造、部品化、廃棄の制約が少ない利点を持ち、特に熱伝導率が250 W/mk以上の場合には放熱特性がBeOより優れ、能動素子の高密度化を図ることが可能となる。

本発明方法は、下記式(II)で表わされる組成のターゲットを用い、スパッタリン法によりペロブスカイト構造を有する強誘電体薄膜を基板上(好ましくは所望温度に加熱された基板上)に堆積せしめることを特徴とするものである。



但し、Aサイトは陽イオンとなるPb及びCaを主体とする元素の集合体、Bサイトは陽イオンとなる元素の集合体、Zは陰イオン、yは1.00~1.09を示す。

上記ターゲット中のAサイトの比率であるy(1.00~1.09)を限定した理由は、yを1.00未満にすると基板上での薄膜組成がBサイト過剰となり、かといってyが1.09を超えると基板上でのAサイト過剰となって所望の誘電特性を有する薄膜の形成が困難となる。より好ましいxの範囲は、1.03~1.09である。

上記基板を加熱する温度としては、200℃以上で基板が変形したり強誘電体薄膜が分解を起こさない温度の範囲とすることが望ましい。

なお、上記方法において必要に応じて基板上に強誘電体薄膜の結晶性や配向性を向上するために予めMgO、ZrO<sub>2</sub>等のバッファ層を形成してもよい。また、基板上にターゲット成分を堆積した後、結晶化を促進させるためにアニーリングを行なってもよい。

特開平2-04507(3)

## (作用)

本発明によれば、基板上に形成され、前記式(I)で表わされるペロブスカイト構造の組成とすることによって、所望の誘電特性を有する強誘電体薄膜を得ることができる。

また、本発明方法によれば前記式(II)で表わされ、Aサイトを陽イオンとなるPb及びCaを含む特定の元素の集合体とすると共に該Aサイトのy比率为特定の範囲とした組成のターゲットをスパッタリングしてターゲット成分を所望温度に加熱した基板上に堆積することによって、前記式(I)で表わされるペロブスカイト構造の組成を有し、所望の誘電特性をもつ強誘電体薄膜を再現性よく製造することができる。即ち、AサイトとしてPb及びCaを主体とする元素の集合体をターゲットの一構成成分とすることによって、該ターゲットを陰イオンとなる成分の分圧が低い窒素気中でスパッタリングしても堆積された強誘電体化合物を安定化して分解を受け難くできる。この場合、Pbは強誘電体化合物を低エネルギーで堆積可能

とするため、薄膜形成を容易にできる。Caは、AサイトとBサイト及び陰イオンとの結合を安定化し、ターゲット構成元素の均一なスパッタリングを可能にする役目を有する。但し、PbもしくはCaのうち一方のみをA

サイトに含ませたターゲットを用いてスパッタリングを行なうと、~~未記載化合物が不安定となり、~~薄膜に組成のずれが生じるか、或いは誘電特性の低い強誘電体薄膜となってしまう。また、スパッタリングされたターゲット成分を基板上に堆積する際、基板表面に堆積された該ターゲット成分のクラスタを結晶化させるために基板を所望温度に加熱して行なう。この時、基板上に堆積された強誘電体薄膜の表面から構成成分の再蒸発が起き、特に強誘電体化合物を安定化するPb、Caの蒸発は薄膜の結晶化、誘電特性の面から多大な悪影響を及ぼす。こうしたことから、ターゲットして前記式(II)に示すようにBサイトに対するAサイトの量(y)を1.00~1.09に規定することによって、前記加熱時の蒸発を補償することができ

る。このようにターゲットの成分及び組成を特定化することによって、既述の如く前記式(I)で表わされる組成を有し、所望の誘電特性をもつ強誘電体薄膜を再現性よく製造することができる。

## (実施例)

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

## 実施例1

予め(Pbo.<sub>x</sub>Cao.<sub>1-x</sub>)<sub>1.0</sub>, ((Mg<sub>1-x</sub>Nb<sub>1-x</sub>)<sub>0.5</sub>(Zn<sub>1-x</sub>Nb<sub>2-x</sub>)<sub>0.5</sub>Tl<sub>0.5</sub>)<sub>0.5</sub>の組成を有するターゲットを作製した。ここでAサイト元素は、Pb、Ca、Bサイトの元素はMg、Nb、Zn、Tlで、A/Bは1.03である。

次いで、シリコン基板上にアルゴンガス雰囲気中、圧力0.8Pa、パワー密度4W/cm<sup>2</sup>、基板温度30°Cの条件でTl及びPtを順次RFスパッタリングして厚さ100nmのTl膜、厚さ200nmのPt膜を堆積して二層構造の下層導体を形成した。つづいて、この下層導体上にアルゴンガスと酸素の比率が4:1の雰囲気中、圧力1.2Pa、パワ

ー密度2W/cm<sup>2</sup>、基板温度550°Cの条件で前記組成のターゲットをRFスパッタリングして厚さ1.5μmの強誘電体薄膜を形成した。つづいて、強誘電体薄膜上に上層導体を前記下層導体と同様な条件で形成した後、各層をフォトエッチング技術によりバーニングしてMIMセルを製造した。なお、該MIMセル形成後での強誘電体薄膜パターンの組成中のA/Bは1.01であった。

得られたMIMセルの容量、誘電正接を測定したところ、夫々200nF、2.5%であった。

## 実施例2

予め(Pbo.<sub>x</sub>Cao.<sub>1-x</sub>)<sub>1.0</sub>, (Zr<sub>0.48</sub>Tl<sub>0.52</sub>)<sub>0.5</sub>の組成を有するターゲットを作製した。ここでAサイト元素は、Pb、Ca、Bサイトの元素はZr、Tlで、A/Bは1.09である。

次いで、熱伝導率260W/mkのAlN基板を表面粗さ150nm以下となるようにラッピングし、研磨を行なった後、該AlN基板上にアルゴンガス雰囲気中、圧力0.8Pa、パワー密度4W/cm<sup>2</sup>、基板温度30°Cの条件でTl及びPtを順次RF

特開平2-94507(4)

スパッタリングして厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のTi膜、厚さ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ のPt膜を堆積して二層構造の下層導体を形成した。つづいて、この下層導体上にアルゴンガスと酸素の比率が $1:1$ の雰囲気中、圧力 $0.8\text{ Pa}$ 、パワー密度 $2\text{ W/cm}^2$ 、基板温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で前記組成のターゲットをRFスパッタリングして厚さ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の強誘電体薄膜を形成した。つづいて、強誘電体薄膜上に上層導体を前記下層導体と同様な条件で形成した後、各層をフォトエッチング技術によりバターニングし、更に酸素雰囲気中、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ でアニーリングしてMIMセルを製造した。なお、該MIMセル形成後の強誘電体薄膜バターンの組成中のA/Bは $1.05$ であった。

## 実施例3

予め( $\text{Pb}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{0.8}$ ) $_{1.00}$ ( $\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.52}$ ) $_{0.50}$ の組成を有するターゲットを作製した。ここでAサイト元素は、Pb、Ca、Bサイトの元素はZr、Tiで、A/Bは $1.00$ である。

次いで、シリコン基板上にアルゴンガス雰囲気中、圧力 $0.8\text{ Pa}$ 、パワー密度 $2\text{ W/cm}^2$ 、基板温

度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ の条件でTi及びPtを順次RFスパッタリングして厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のTi膜、厚さ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ のPt膜を堆積して二層構造の下層導体を形成した。つづいて、この下層導体上にアルゴンガスと酸素の比率が $1:1$ の雰囲気中、圧力 $0.8\text{ Pa}$ 、パワー密度 $2\text{ W/cm}^2$ 、基板温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で前記組成のターゲットをRFスパッタリングして厚さ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の強誘電体薄膜を形成した。つづいて、強誘電体薄膜上に上層導体を前記下層導体と同様な条件で形成した後、各層をフォトエッチング技術によりバターニングし、更に酸素雰囲気中、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ でアニーリングしてMIMセルを製造した。なお、該MIMセル形成後の強誘電体薄膜バターンの組成中のA/Bは $0.98$ であった。

## 実施例4

基板としてSiCを用いた以外、実施例3と同様な方法によりMIMセルを製造した。

## 実施例5

基板としてポリイミドを用い、フォトエッチング技術によるバターニング後のアニーリングを省

素雰囲気中、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ で行なった以外、実施例3と同様な方法によりMIMセルを製造した。

## 実施例6

基板として $\text{SiO}_2$ を用いた以外、実施例3と同様な方法によりMIMセルを製造した。

## 実施例7

基板としてGaAsを用いた以外、実施例3と同様な方法によりMIMセルを製造した。

## 比較例

予め( $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.15}\text{O}_{0.10}$ ) $_{1.00}$   
( $\text{Mg}_{0.15}\text{Nb}_{0.15}$ ) $_{0.50}$ ( $\text{Zn}_{0.15}\text{Nb}_{0.15}$ ) $_{0.50}$  $\text{Ti}_{0.52}$  $_{0.50}$ の組成（ここでAサイト元素は、Pb、Ba、Bサイトの元素はMg、Nb、Zn、Tiで、A/Bは $0.99$ である）を有するターゲット原料にスパッタリングによるAサイトの元素不足を補正するために $\text{PbO}$ を $10\text{重量\%}$ 添加し、焼結してターゲットを作製した。

次いで、シリコン基板上にアルゴンガス雰囲気中、圧力 $0.8\text{ Pa}$ 、パワー密度 $2\text{ W/cm}^2$ 、基板温

度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ の条件でTi及びPtを順次RFスパッタリングして厚さ $100\text{ nm}$ のTi膜、厚さ $200\text{ nm}$ のPt膜を堆積して二層構造の下層導体を形成した。つづいて、この下層導体上にアルゴンガスと酸素の比率が $4:1$ の雰囲気中、圧力 $1.2\text{ Pa}$ 、パワー密度 $2\text{ W/cm}^2$ 、基板温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$ の条件で前記組成のターゲットをRFスパッタリングして厚さ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の強誘電体薄膜を形成した。つづいて、強誘電体薄膜上に上層導体を前記下層導体と同様な条件で形成した後、各層をフォトエッチング技術によりバターニングしてMIMセルを製造した。なお、該MIMセル形成後の強誘電体薄膜バターンの組成中のA/Bは $1.15$ であった。

しかし、本実施例2～7及び比較例のMIMセルについて容量、誘電正接、抗電界及び残留分極を測定した。その結果を下記第1表に示した。

特開平2-94507(5)

第 1 表

	基板	アニーリング 温度 (°C)	容量 (nF)	誘電正接 (%)	介電界 (V/mm)	残留分極 (c/m²)
実施例2	A <sub>2</sub> N	550	100	9.0	4.0	0.45
" 3	S1	550	90	9.5	9.5	0.35
" 4	S1C	550	95	3.2	9.0	0.33
" 5	ポリイミド	400	89	3.2	3.3	0.33
" 6	S1O <sub>2</sub>	550	70	5.5	1.0	0.09
" 7	CaAs	550	90	3.2	3.6	0.35
比較例	S1	なし	20	10	0.1	0.002

上記第1表から明らかなように本実施例2～7のMIMセルは、容量、誘電正接、抗電界及び残留分極の全ての誘電特性が比較例のMIMセルに比べて優れていることがわかる。

## 【発明の効果】

以上詳述した如く、本発明によれば所望の誘電特性を有し、焦電型赤外線センサ、不揮発性メモリ薄膜コンデンサ等に有用な強誘電体薄膜、並びにかかる強誘電体薄膜を再現性よく製造し得る方法を提供できる。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦